

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520060153242

UDC_____

厦门大学理学博士学位论文

外部官能化富勒烯结构及性质的理论研究

**Theoretical Investigation on the Structures and Properties of
the Exohedral functionalized fullerenes**

李 佳

指 导 教 师: 吕 鑫 教 授

申 请 学 位: 理 学 博 士

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2012 年 6 月

论文答辩日期: 2012 年 7 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

论 文 评 阅 人: _____

厦 门 大 学 化 学 系

2012 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

UU摘 要.....	iii
Abstract	v
第一章 引 言	1
1.1 富勒烯及其烯衍生物的研究介绍	1
1.1.1 内嵌金属富勒烯的研究介绍	1
1.1.2 外部官能化富勒烯的研究介绍	3
1.1.2.1 IPR 富勒烯的外部官能化	3
1.1.2.2 非 IPR 富勒烯外部衍生物简介	4
1.1.2.3 外部衍生化稳定非 IPR 富勒烯的原理	7
1.1.2.4 对富勒烯外部衍生物结构的一点讨论	8
1.2 本文的工作	9
参考文献	10
第二章 确定富勒烯外部官能化衍生物结构的多级筛选策略	15
2.1 研究背景	15
2.1.1 图论简介	16
2.1.2 Kekulé 结构计数的方法	17
2.1.3 Kekulé 结构计数在富勒烯相关领域的应用	19
2.2 多级筛选策略的具体步骤	20
2.2.1 说明	20
2.2.2 枚举各种加成模式的 Kekulé 结构	22
2.4 运行效率	24
2.5 结果与讨论	25
2.5.1 $^{1812}\text{C}_{60}\text{F}_n$ ($n = 2, 4, 6, 8$)	28
2.5.2 $^{1812}\text{C}_{60}\text{Cl}_2$	31
2.5.3 $^{1812}\text{C}_{60}\text{Cl}_4$	31
2.5.4 $^{1812}\text{C}_{60}\text{Cl}_6$	33
2.5.5 $^{1812}\text{C}_{60}\text{Cl}_8$	34
2.5.6 $^{1809}\text{C}_{60}\text{Cl}_8$	36
2.5.7 $^{1804}\text{C}_{60}\text{Cl}_{12}$	37
2.5.8 $^{540}\text{C}_{54}\text{Cl}_8$	38
2.6 本章小结	39
参考文献	40
第三章 $^{4169}\text{C}_{66}$ 的氯化机理：两种氯化产物 $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_x$ ($x = 6, 10$) 的生成	43
3.1 研究背景	43
3.2 计算方法	45
3.3 结果和讨论	45
3.3.1 $^{4169}\text{C}_{66}$ 碳球的结构与稳定性	45
3.3.2 $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_x$ ($x = 6, 10$) 的几何结构和电子结构	47
3.3.3 从 $^{4169}\text{C}_{66}$ 到 $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_x$ ($x = 6, 10$) 的氯化过程	48
3.4 本章结论	53
参考文献	54
第四章 非 IPR C_{60}Cl_8 的生成机理：氯诱导的 Stone-Wales 转变	57
4.1 研究背景	57

4.2 计算方法	59
4.3 结果与讨论	59
4.3.1 无氯条件下的 SWT(I^hC_{60} 到 C^{2v}_{60})	59
4.3.2 氯诱导的 SWT ($I^hC_{60}Cl_n$ 到 $C^{2v}_{60}Cl_n$)	60
4.3.2.1 初步的尝试	60
4.3.2.2 中性闭壳层体系 $C_{60}Cl_n$ ($n=2, 4, 6, 8, 10$)的 SWT	62
4.3.2.3 $C_{60}Cl_n$ ($n=5, 7, 8, 9$)的自由基/一价离子的 SWT	65
4.3.2.4 讨论	67
4.5 本章小结	69
参考文献	69
第五章 对非 IPR 富勒烯氯化物 $^{540}C_{54}Cl_8$ 、 $^{23863}C_{78}Cl_8$ 及 $heptaC_{68}Cl_6$ 的理论研究	73
5.1 研究背景	73
5.2 计算细节	76
5.3 结果和讨论	77
5.3.1 $^{540}C_{54}Cl_8$	77
5.3.1.1 $^{540}C_{54}$ 裸球的相对稳定性和基态电子结构	77
5.3.1.2 $^{540}C_{54}$ 的二价阴离子 $^{540}C_{54}^{2-}$ 与 $Ca@^{540}C_{54}$	80
5.3.1.3 $^{540}C_{54}Cl_8$ 的结构与 ^{13}C NMR 谱	81
5.3.1.4 $^{540}C_{54}$ 的氯化过程	83
5.3.2 $^{23863}C_{78}Cl_8$	87
5.3.2.1 $^{23863}C_{78}Cl_8$ 的结构推定	87
5.3.2.2 $C_1-^{23863}C_{78}Cl_8$ 在取代反应中的的区域选择性	90
5.3.3 $heptaC_{68}Cl_6$	92
5.3.3.1 $heptaC_{68}$ 相对稳定性及其相对丰度随温度的变化	92
5.3.3.2 $heptaC_{68}$ 和 $heptaC_{68}Cl_6$ 的结构与反应性	94
5.3.3.3 氢原子嵌入富勒烯的反应	97
5.4 本章结论	98
参考文献	99
第六章 $Li@C_{60}$ 及其二聚体的结构和性质	103
6.1 研究背景	103
6.2 计算方法	104
6.3 结果和讨论	104
6.3.1 $Li@C_{60}$ 及 $(Li@C_{60})_2$ 的结构	104
6.3.2 $Li@C_{60}$ 及 $(Li@C_{60})_2$ 的红外光谱	108
6.3.3 $Li@C_{60}$ 的单加成物 $Li@C_{60}X$	110
6.3.4 稳定的氯化物 $Li@C_{60}Cl_5$	111
6.4 本章结论	113
参考文献	113
博士期间完成的工作	119
致 谢	121

摘要

外部官能化富勒烯，顾名思义是指在富勒烯外部引入其它官能团进行修饰而得到的富勒烯衍生物。近几年来，由于其分子结构和性质的特殊性，对外部官能化富勒烯的研究得到了广泛的关注。

制约富勒烯合成的最大原因莫过于分离五元环(Isolated Pentagon Rule, IPR)规则的限制，它指出具有分离五元环结构的富勒烯(IPR 富勒烯)才能够稳定地存在。而大量具有相邻五元环结构的富勒烯(非 IPR 富勒烯)，由于其相邻五元环区域的高局部张力和反芳香性，过于活泼而无法在常规的实验条件下得到。然而通过引入外部修饰，可以稳定化这些活泼的富勒烯。迄今为止，已经有各种不同大小的外部官能化富勒烯被合成和分离出来。但是，在外部官能化富勒烯的实验中存在的一些困难，例如：产量低，产物复杂，较难获得单晶或晶体质量较差等，使得许多分离到的产物的结构难以确定；同时，由于实验条件(例如电弧放电条件等)的复杂性，也使得关于机理的研究比较受限，往往只能从最终分离得到的产物中获取信息。

鉴于实验研究中的这些困难，本论文中，我们从理论上主要关注两个方面的问题，即如何确定外部官能化富勒烯的结构的问题和外部官能化富勒烯是如何生成的问题。具体结果总结如下：

1、考虑到制备外部官能化富勒烯的实验通常都是在高温、苛刻的反应条件下进行的，在这些过程中热力学平衡的建立是较容易的，故实验获得的最终产物必然是热力学上稳定性最高的物种。这样，通过量子化学方法对一切可能的异构体进行搜索，原则上可以确定外部官能化富勒烯结构。然而，当取代基数量稍多的时候，由于存在大量的异构体(包括碳球异构体和相同碳球上加成模式不同的异构体)，这种搜索所需要的时间是无法接受的。为了克服这样的困难，在第二章中，我们从理论上提出了一种结合图论算法和量子化学计算的多级筛选策略用以快速地确定富勒烯外部官能化衍生物的最优结构。对一个给定的碳球，我们首先利用图论算法，对其上各种不同加成方式的 Kekulé 结构数进行计算；随后，根据 Kekulé 结构数的多少(同时考虑到取代基的位阻效应)，我们可以据此对异构体进行初步的筛选；最后，对于入选的结构再进行常规的半经验/从头算量子化学计算。利用这种快速的多级筛选的策略，我们对著名的 IPR 富勒烯 I_h-C_{60} ,

包含二重相邻五元环的非 IPR 富勒烯 $^{1809}\text{C}_{60}$ 、 $^{1804}\text{C}_{60}$ 以及包含三重顺联五元环的 $^{540}\text{C}_{54}$ 的卤化物进行了预测, 所得结果与实验完全相符, 从而显示了其可靠性。

2、第三章和第四章将讨论外部官能化富勒烯可能的产生机制。一般的认识是先通过某种机制产生碳球, 然后碳球再官能化得到最终的产物。我们以 $^{4169}\text{C}_{66}$ 的氯化过程为例, 展示了富勒烯氯化过程的复杂性: 最终产物的生成需要经过反应途径的分支和汇合, 还需要已经加成的基团在碳球表面进行重排才能完成。通过我们的理论研究, 最终解释了两种氯化产物, $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_x$ ($x = 6, 10$), 在相同实验条件下同时产生的机理。以上构成了第三章的内容, 而在第四章中, 我们提出了在电弧放电实验条件下氯诱导 $I_h\text{-C}_{60}$ 产生非 IPR 的 C_{60}Cl_8 的新机理, 探索了氯化导致碳球改变的可能性。

3.第五章和第六章是量子化学计算方法在具体的富勒烯衍生物体系中的应用。第五章讨论了 $^{540}\text{C}_{54}\text{Cl}_8$ 、 $^{23863}\text{C}_{78}\text{Cl}_8$ 及 $^{hepta}\text{C}_{68}\text{Cl}_6$ 等几个氯化物体系, 对它们的裸碳球的结构、反应性及其加成的方式, 氯化物的结构、化学反应性等进行较详尽的讨论。

4.在完成对空心的非 IPR 富勒烯及其氯化物的讨论后, 在第六章我们转而讨论 IPR 富勒烯 $I_h\text{-C}_{60}$ 的一个最简单的内嵌金属衍生物 Li@C_{60} 。通过对它的单体、二聚体的电子结构计算, 我们确定了“ Li@C_{60} ”最合理的化学存在形式, 进而通过对红外光谱的重新解释进一步确认了结构指认的合理性。最后, 我们还从理论上设计了一个足够稳定的、潜在地可以在实验上分离和表征的 Li@C_{60} 的氯化物。

关键词: 富勒烯、外部官能化、量子化学计算。

Abstract

Exohedral functionalized fullerenes (EFF) are fullerene-based derivatives modified by exohedral functional groups. Due to their interesting structures and properties, EFFs received wide attention in the past quarter century.

The key limitation on fullerene synthesis is due to the constraint of isolated pentagon rule (IPR), which states that the fullerenes with isolated pentagon ring are stable, otherwise are unstable. The huge number of non-IPR fullerenes, due to their fused pentagons with severe local strain and anti-aromaticity, are unstable and can not be obtained in experiment. But, by means of exohedral functionalization, these fused-pentagon fullerenes have been stabilized. Up to now, dozens of EFFs with different sizes have been synthesized and characterized. However, structure determination and formation mechanism study on EFFs are still quite challenged. Problems on structure determination are due to low yields, difficulties in separations and purifications, lack of high quality single crystals for X-ray diffraction analyses... *etc*; while studies on the formation mechanism are also limited by the complexity of experimental condition (*e.g.* arc discharge condition), information could only afforded by the final product in usual case.

In the thesis, considering above difficulties in experiments, we focused on two problems theoretically, *i.e.*, How to determine the structures of EFFs and How the EFFs are formed? The results are summarized as follows:

1. Experiments for preparing EFFs are usually performed at high temperature and harsh condition. Thus, the final products should be most stable species in thermal dynamics, since thermal equilibrium could be readily established in such situation. Hence, in principle, one can use quantum chemically computations to search all possible isomers of EFFs and thus determine the most stable isomer of EFFs. However, such approach is impracticable due to the huge number of EFF isomers including the isomers differed by carbon cages and by the different addition patterns on the same carbon cage. To overcome the problem of structure determination of EFFs, we developed a fast multi-step screening strategy, which combined the graph theory algorithms and traditional quantum chemical computations, to determine the addition pattern of fullerenes. We use the graph theory to calculate the Kekulé number of each addition pattern for a given carbon cage with very high speed. Based on this result, and considering the steric effect in the addition pattern, we screen out

some suitable isomers to perform semi-empirical/first principle quantum chemical computations. Using this powerful multi-step screening strategy, we successfully predicated the halogenation patterns of some cages, including the most well-known IPR fullerene, I_h-C_{60} , non-IPR fullerenes, $^{1809}C_{60}$ and $^{1804}C_{60}$ (containing double-fused pentagons), and non-IPR fullerenes, $^{540}C_{54}$ (containing triple-directly-fused pentagons). The complete agreement between our theoretical result and experiment, proved the applicability of our method.

2. In chapter 3 and chapter 4 we discussed the possible formation mechanism of EFFs. In general, one can divide the whole mechanism into two parts: first one is the formation of pure-carbon cage and followed by the functionalization of the carbon cage. In chapter 3, we showed the complexity of fullerene chlorination process, as exemplified by the chlorination of $^{4169}C_{66}$: to form the final product, the reaction pathway is branched and merged, and some rearrangements of chlorine on carbon cage are also required. We revealed the formation mechanism of $^{4169}C_{66}Cl_x$ ($x = 6, 10$) and explained why two products are obtained in experiment. In chapter 4, we proposed a new mechanism of fullerene formation, in which the non-IPR $C_{60}Cl_8$ could be turned from the I_h-C_{60} induced by chlorines in arc discharge experiments, and explored the possibility of chlorine-induced fullerene cage change.

3. In chapter 5 and chapter 6, we applied quantum chemical computational method to fullerene derivations. In chapter 5, we discussed in detail on $^{540}C_{54}Cl_8$, $^{23863}C_{78}Cl_{10}$ and $^{hepta}C_{68}Cl_6$ on the structures, associated reactivities, and addition patterns of their carbon cages, and the structures, chemical reactivities and other properties of their chlorinated derivatives.

4. After the discussion on hollow fullerenes and their derivatives, in chapter 6, we turn to consider the simplest C_{60} -based endohedral metal fullerene, namely $Li@C_{60}$. We revealed the chemical form of " $Li@C_{60}$ " by exploring the electronic structures of its monomer and two-type of dimers; furthermore, we re-explained the experimental IR spectrum and further confirmed our structure assignment. Finally, we designed a chloro-endofullerene, $Li@C_{60}Cl_5$, which is extremely stable and could be obtained and characterized in further experiments.

Keywords: fullerene structure, exohedral functionalized fullerene, quantum chemical computation

第一章 引言

1.1 富勒烯及其烯衍生物的研究介绍

1985 年, Kroto, Curl 和 Smalley 等^[1]通过激光蒸发石墨的手段在气相中发现了 C_{60} , 从而开启了富勒烯科学研究的大门。随着研究的逐渐深入, 人们认识到了一个庞大的空心笼状碳簇家族的存在, 而足球状的 C_{60} 则仅仅是其中的一员。

关于富勒烯的经典定义是由五元环和六元环组成的球状纯碳分子。这样, 根据欧拉定理, 经典的富勒烯必须具有偶数个碳原子和 12 个五边形。更准确地说, 富勒烯 C_n ($n \geq 20$ 且 $n \neq 22$) 具有 $3n/2$ 条 C-C 键的边, $(n-20)/2$ 个六边形以及 12 个五边形。在拓扑学意义上, 富勒烯异构体的数目是巨大的^[2] (例如, C_{60} 的异构体数高达 1812, 并且异构体数目随碳原子数目的增长呈指数增长)。如果进一步将七边形或四边形也引入富勒烯的结构中, 得到所谓非经典富勒烯, 那么异构体的数目将进一步爆炸式地增加。

另一方面, 在传统的富勒烯合成条件下能够获得的富勒烯却相对较少, 其中最著名当然是 $^{1812}C_{60}$ 和 $^{8149}C_{70}$ (我们用富勒烯螺的旋编号^[2]来区分具有相同碳原子数的不同异构体)。这一现象的根源就在于 Kroto^[3]提出的分离五元环规则 (Isolated Pentagon Rule, IPR): 即在稳定的富勒烯中, 所有的五元环结构都应该被六元环隔开。这是因为五元环相邻处的笼骨架的局部张力较大, 从而使得含有相邻五元环的富勒烯具有不稳定性; 并且相邻五元环具有 $8-\pi$ 的电子结构, 根据 Hückel 芳香性规则, 应具有反芳香性^[4]。

事实上, 满足 IPR 规则的最小的富勒烯就是 $I_h-^{1,812}C_{60}$, 接下来就是 $D_{5h}-^{8,149}C_{70}$ 。因此, $I_h-^{1812}C_{60}$ 和 $D_{5h}-^{8149}C_{70}$ 是最常见的富勒烯, 富勒烯化学也主要基于对这两种富勒烯的研究^[5]。反观那些数量巨大的非 IPR 富勒烯, 由于具有相当高的活泼性, 其合成一直都是对化学家的巨大挑战。然而, 近年来, 利用内嵌原子簇^[6]和外部衍生化^[7]的策略, 非 IPR 富勒烯的合成分离已经取得了显著进展, 已成功得到一大批非 IPR 富勒烯衍生物。

1.1.1 内嵌金属富勒烯的研究介绍

富勒烯是具有空腔的笼状碳球, 因此可以推测, 这样的笼状结构中可以嵌入外来原子或原子簇。事实上, 紧随着 C_{60} 的发现, $La@C_{60}$ 的质谱峰就在气相实验中被观察到^[8]。但令人意外的是最初在质谱中观察到丰度最高的 $La@C_{60}$ 并没能

从碳灰中分离出来，第一个得到的内嵌金属富勒烯是 $\text{La}@\text{C}_{82}$ ^[9]。随后还有 $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ ^[10]、 $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ ^[11]、 $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ ^[12]、 $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$ ^[13]、 $\text{Tb}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ ^[14]等IPR碳笼的内嵌金属富勒烯。另一方面，内嵌金属原子（簇）也是稳定非IPR富勒烯的有力手段之一。2000年的时候，两个不同的小组在Nature杂志的同一期上分别报道了两个非IPR内嵌金属富勒烯 $\text{Sc}_2@^{4348}\text{C}_{66}$ ^[15]和 $\text{Sc}_3\text{N}@^{6140}\text{C}_{68}$ ^[16]的合成。到目前为止，实验上已得到百余个内嵌金属富勒烯^[6]。

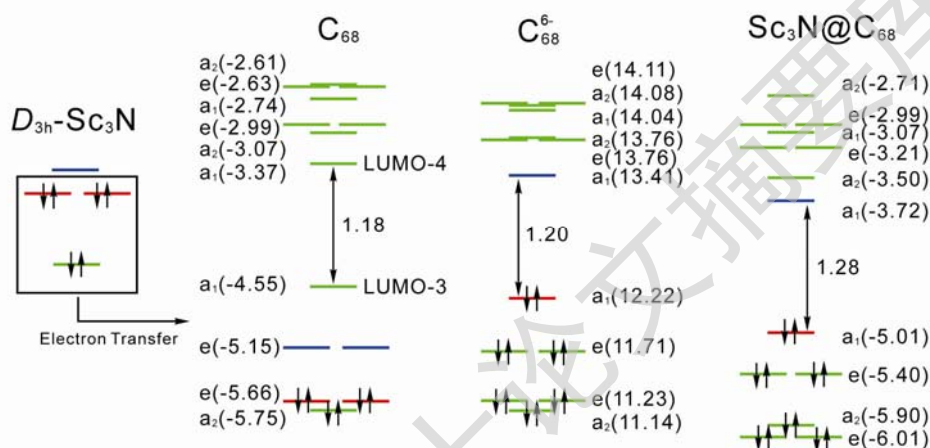


图 1 - 1 $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{68}$, C_{68} 及 C_{68}^{6-} 分子轨道能级图。

从电子结构的观点看，从内嵌簇到碳球的电荷转移，使得内嵌金属富勒烯的碳笼带有一定的负电荷。一般地，对于稳定的内嵌金属富勒烯，无论内嵌簇还是碳球都应当倾向于采取稳定的闭壳层电子结构（close-shell electronic configuration, CSEC^[17]）。

Poblet^[18]等提出了一个简单的规则来判别和预测内嵌金属富勒烯碳笼结构的稳定性。以内嵌金属氮化物富勒烯 $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{68}$ ^[19]为例，非IPR的 C_{68} （#6140， D_3 ）因为具有其极窄的HOMO-LUMO能隙而不稳定，但接受内嵌簇 Sc_3N 转移的6个电子后，如图1-1所示，其稳定性实际上取决于碳笼的第三最低未占据分子轨道（LUMO-3）和第四最低未占据分子轨道（LUMO-4）间的能隙。该规则认为稳定的内嵌金属氮化物富勒烯碳笼应具有较大的LUMO-3和LUMO-4能隙。基于以上的原理，Popov和Dunsch^[20]利用密度泛函理论搜索了大量的富勒烯异构体结构，预测了碳数从68到98的所有 $\text{M}_3\text{N}@\text{C}_n$ 内嵌金属氮化物中最稳定的异构体结构。他们指出，当富勒烯碳数小于84时，非IPR碳球的六价负离子 C_n^{6-} 以及 $\text{M}_3\text{N}@\text{C}_n$ 比相应的IPR异构体更为稳定。

另一方面，吕鑫等提出内嵌簇向碳球转移电子后应当表现其正常的化合价（形式电荷）。以 M_2C_{80} （ $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ ）为例，其结构应为 $M_2C_2@C_{78}$ ，其中 M 取IV B族的正常化合价+4价，即表观电子态为 $(M^{4+})_2(C_2)^{2-}@C_{78}^{6-}$ ，而非先前错误指认的结构 $M_2@C_{80}^{[21]}$ 。同时，碳球也应该是最稳定的 C_{78}^{6-} 即第五个IPR异构体 $D_{5h}(5:5)$ IPR。同样地，在 $Sc_3C_2@C_{80}^{[12b]}$ 和 $Sc_4C_2@C_{80}^{[22]}$ 中， Sc 都应表现出其正常化合价+3，而 I_h-C_{80} 仅能接受6个电子，多余的电子将转移到内嵌的 C_2 单元上。于是它们的电子态分别为 $(Sc^{3+})_3(C_2)^{3-}@C_{80}^{6-}$ 和 $(Sc^{3+})_4(C_2)^{6-}@C_{80}^{6-}$ 。

所以，对任意指定的内嵌金属富勒烯而言，由其内嵌簇向球面转移的电子数及中性碳球的电子结构出发就可以推断该分子的稳定性。例如 $Ca@C_n$ ，两个电子从钙原子转移到 C_n 富勒烯碳笼上，因此其稳定性就取决于碳笼 C_n 的（LUMO-1）-（LUMO-2）能隙的大小^[23]。对于 $La_2@C_{80}^{[10]}$ 或者 $U_2@C_{60}^{[24]}$ ，从内嵌簇上转移6个电子到碳球上，因此其稳定性取决于碳笼的 C_n 的（LUMO-3）-（LUMO-4）能隙的大小。而对于内嵌金属碳化物，例如含 Sc_2C_2 团簇的金属碳化物富勒烯，四个电子从内嵌簇转移到外部碳笼上，则其稳定性将取决于碳笼 C_n 的（LUMO-2）-（LUMO-3）间的能隙大小^[25]。

简而言之，内嵌金属富勒烯的电子结构可以总结为：内嵌簇到碳笼的电子转移改变了富勒烯笼自身的电子性质，原来中性碳球的空轨道变成了新的HOMO和LUMO，从而调变了HOMO-LUMO能隙。虽然在填充额外的电子时，碳球上各轨道的分布可能会有轻微的变化，轨道能级也会发生整体的移动，但各条轨道间的相对能隙基本上没有本质的变化。富勒烯内嵌衍生化的这一特征正是Poblet规则^[18]能够成立的原因。

1.1.2 外部官能化富勒烯的研究介绍

对 I_h-C_{60} 及 $D_{5h}-C_{70}$ 的化学反应性质的研究，业已发展成为一门成熟的学科^[5]。相对地，非IPR富勒烯由于相邻五元环的存在，具有更高的化学反应活性，因此更难在实验中获得。直到2004年，才成功地宏观量合成和表征了第一个外部官能化稳定的非IPR富勒烯： $C_{50}Cl_{10}$ ，从而开创了一条全新的合成和稳定非IPR富勒烯的道路^[26]。

1.1.2.1 IPR 富勒烯的外部官能化

由于 I_h-C_{60} 及 $D_{5h}-C_{70}$ 可以利用传统的富勒烯合成方法量产，所以人们对它们的官能化反应进行了广泛的研究，获得了大量的外部官能化衍生物^[5]。而在这些外部官能化衍生物中，对卤化富勒烯的研究又是最多的。这不仅是因为卤化反应

能够产生新的物质，而且获得的卤化物还可以作为进一步反应的反应物。这里，我们将简要列举实验上已获得的IPR富勒烯卤化物。

到目前为止，大约已经有数十种富勒烯的氟化物被分离出来^[27]。其中主要的 I_h - C_{60} 氟化物有： $C_{60}F_2$ ^[28]、 $C_{60}F_8$ ^[29]、 $C_{60}F_{18}$ ^[30]、 $C_{60}F_{20}$ ^[31]、 $C_{60}F_{36}$ ^[32]和 $C_{60}F_{48}$ ^[32e,33]等， D_{5h} - C_{70} 氟化物包括^[34]： $C_{70}F_{34}$ 、 $C_{70}F_{36}$ 、 $C_{70}F_{38}$ 、 $C_{70}F_{40}$ 、 $C_{70}F_{42}$ 和 $C_{70}F_{44}$ 。

目前已发现的 I_h - C_{60} 及 D_{5h} - C_{70} 的富勒烯氯化物^[35]包括： C_s - $C_{60}Cl_6$ ^[36]、 C_1 - $C_{60}Cl_{10}$ ^[37]、 T_h - $C_{60}Cl_{24}$ ^[38]、 C_1 - $C_{60}Cl_{28}$ ^[39]、 C_2 - $C_{60}Cl_{30}$ ^[39]、 D_{3d} - $C_{60}Cl_{30}$ ^[40]、 $C_{70}Cl_{10}$ ^[41]、 $C_{70}Cl_{16}$ ^[42]、 $C_{70}Cl_{28}$ ^[43]等。

由于富勒烯溴化物的溶解性和热稳定性都比较差，目前表征的 I_h - C_{60} 及 D_{5h} - C_{70} 的富勒烯溴化物^[35]只有 $C_{60}Br_6$ 、 $C_{60}Br_8$ 、 $C_{60}Br_{24}$ 和 $C_{70}Br_{18}$ 几种。

通过上面罗列出的文献中报道的 I_h - C_{60} 及 D_{5h} - C_{70} 的富勒烯卤化物，不难发现其产物具有多样性的特点。这一方面提供了获得更多新物质的可能性，另一方面多种产物的混合也可能给分离和表征带来困难。

1.1.2.2 非 IPR 富勒烯外部衍生物简介

在 C_{60} 的发现及富勒烯概念的诞生之前，人们通过有机化学手段就合成和表征了 C_{20} 的外部衍生物 $C_{20}H_{20}$ ^[44]。在2000年，Prinzbach等在气相中通过对 $C_{20}H_{20}$ 的衍生物 $C_{20}H_mBr_{14-m}$ 进行脱氢和脱溴得到了全碳的完全由12个五边形组成的 C_{20} 富勒烯^[45]。

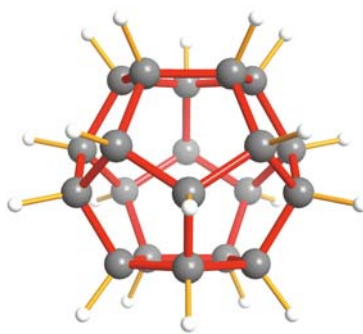


图 1 - 2 $C_{20}H_{20}$ 分子结构图

Zettle 小组报道了第一例小富勒烯 C_{36} 的合成及分离^[46]，但其表征并不确切，理论计算显示这极有可能是由于 C_{36} 的不稳定性使其自身相互聚合形成寡聚物导致的^[47]。Shinohara 等成功地合成了 C_{36} 的两种衍生物，即 $C_{36}H_6$ 和 $C_{36}H_6O$ ，并通过质谱进行了表征^[48]。

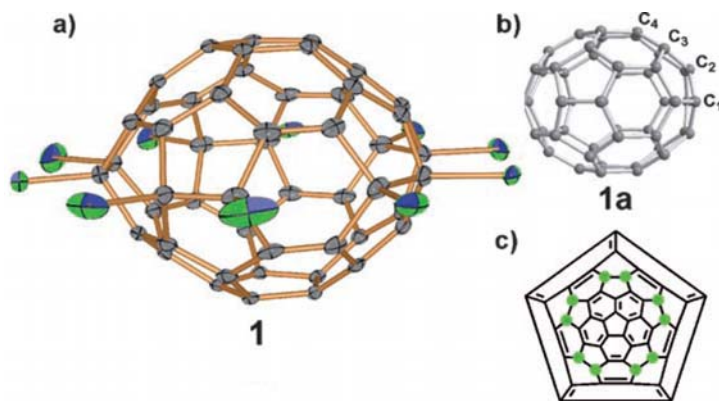


图 1 - 3 (a) $C_{50}Cl_{10}$ 的分子结构, (b) C_{50} 裸球中的 4 种碳原子和(c) $C_{50}Cl_{10}$ 的 Schlegel 图（其中绿色小球表示氯原子）。

第一个真正意义上宏观量合成并且得到明确的结构表征的非IPR富勒烯外部衍生物是 $C_{50}Cl_{10}$ ^[26]。它是在电弧放电条件下，通过引入氯源稳定化并捕获到的非IPR富勒烯衍生物。 $C_{50}Cl_{10}$ 的母体碳笼为 $^{271}C_{50}$ ，它是所有只含有二重相邻五元环的富勒烯中最小的一个。根据关于球谐芳香性的 $2(N+1)^2$ 规则， $^{271}C_{50}$ 应该具有较高芳香性，其NICS值的计算结果与此相符^[49]。但是裸的 $^{271}C_{50}$ 还是由于其五元环相邻的赤道区域的高反应性而无法稳定存在，最终它被氯所捕获并以外部衍生物 $C_{50}Cl_{10}$ 的形式被稳定下来^[26]。 $C_{50}Cl_{10}$ 的NMR谱中位于161.5, 146.6, 143.0和88.7ppm的四个 ^{13}C 核磁峰，暗示了极高的分子对称性。结合密度泛函计算，最终确定了 $C_{50}Cl_{10}$ 的结构（见图1-3）。最近，在实验上成功获得了 $C_{50}Cl_{10}$ 的单晶，再次确认了该的结构。通过类似的电弧放电方法或者燃烧法，经过不断的努力，迄今已成功合成分离及表征了更多的非IPR富勒烯衍生物^[7,50]。把它们按照非IPR富勒烯碳笼中相邻五元环单元的类型可以大致分成3类（图1-4）：（1）二重相邻五元环，包括： $^{271}C_{50}Cl_{10}$ ， $^{913}C_{56}Cl_{10}$ ， $^{1809}C_{60}H_8$ ， $^{1809}C_{60}Cl_8$ 和 $^{1804}C_{60}Cl_{12}$ ， $^{11188}C_{72}Cl_4$ ， $^{23863}C_{78}Cl_8$ 和 $^{23863}C_{78}(OOCH_2C_6H_5)Cl_7$ 等；（2）三重顺联相邻五元环，包括 $^{540}C_{54}Cl_8$ 和 $^{864}C_{56}Cl_{12}$ ， $^{4169}C_{66}Cl_6$ 和 $^{4169}C_{66}Cl_{10}$ 等；（3）三重直接相邻五元环，以 C_{3v} 对称性的 $C_{64}H_4$ 及 $C_{64}Cl_4$ 为代表^[51]。

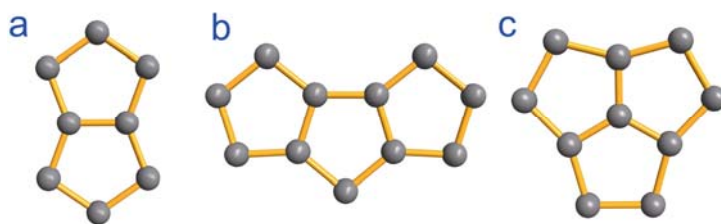


图 1 - 4 相邻五元环结构基元分类：(a) 二重相邻五元环，(b) 三重顺联相邻五元环，(c) 三重直接相邻五元环。

此外，以化学合成方法独辟蹊径，通过改变已有的IPR碳笼的结构的方式，也已合成及表征了三个非IPR富勒烯衍生物： $C_{58}F_{18}$ ^[52]， $C_{62}H_2$ ^[53]及 $C_{76}Cl_{24}$ ^[54]。

在 550°C 真空条件，用 I_h-C_{60} 与含铯的氟氧化铅作用，可以使 C_{60} 六元环-五元环相邻位的两个碳原子从碳笼上失去，得到 $C_{58}F_{18}$ 和 $C_{58}F_{17}CF_3$ (见图 1-5a)^[52]。 $C_{58}F_{18}$ 和 $C_{58}F_{17}CF_3$ 通过质谱和 ^{19}F 核磁共振谱进行结构表征。其结构的最显著特征是在碳笼上具有一个七元环，尽管其 C_{58} 的碳笼来自于 I_h-C_{60} 碳笼的修饰化，但是其作为第一例成功稳定合成的含有七元环的非经典富勒烯，具有非凡的开拓性的意义。最近，谢素原等在电弧放电条件下通过“自底向上”的方式合成了一个全新的含七员环的富勒烯氯化物 $C_{68}Cl_8$ ^[55]，这种“原位”条件下捕获的含七员环的富勒烯对人们理解富勒烯产生机理具有重要意义。

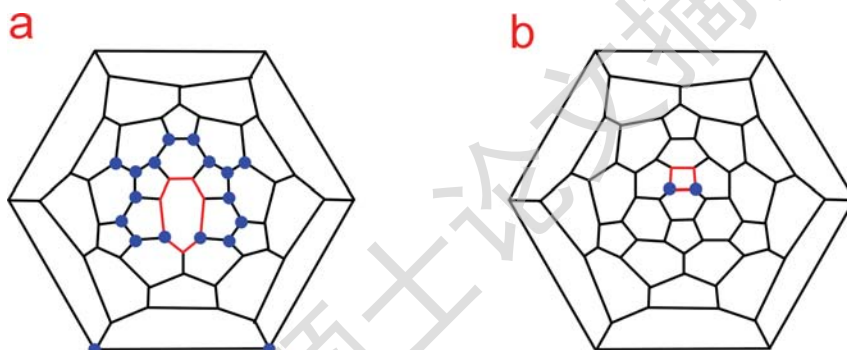


图 1-5 Schlegel 图：(a) $C_{58}F_{18}$ 与 (b) $C_{62}X_2$ ，图中蓝色小圆表示取代基。

通过多步化学反应，在 I_h-C_{60} 的两个相邻的五元环-六元环联接处插入一个 C_2 单元可以得到含有四员环的富勒烯。Rubin 等报道了第一例含有四员环的富勒烯衍生物 $C_{62}X_2$ ($X = H, 4-MeC_6H_4, 2-Py, 3,5-(MeO)_2C_6H_3$)^[53]。其单晶结构显示两个外接的官能团联接在四元环的两个顶点上 (见图 1-5b)，使相应的碳原子从 sp^2 杂化转变到 sp^3 杂化，从而释放了四元环处较强的局部张力。而其剩余部分的结构同 C_{60} 几乎完全一样，具有较高的稳定性。

Trojanov 等人^[54]报道了非IPR氯化衍生物 $^{18917}C_{76}Cl_{24}$ 的化学合成。他们用 $SbCl_5$ 在 350°C 下对 IPR D_2-C_{76} 进行氯化，意外地获得了碳笼转化的氯化物。他们提出了一个包含 7 步 Stone-Wales 转变的机理，并指出该过程有两个方面的驱动力：1) 非IPR产物在热力学上占优， $^{18917}C_{76}Cl_{24}$ 比相对应的 $D_2-C_{76}Cl_{24}$ 要稳定 4.3 eV；2) 氯可以显著地降低 SWT 的活化势垒。虽然对具体的反应途径并没有进行细致的研究，但无论如何该工作已经向人们展示了在较高温度及外部衍生基团存在的条件下，IPR 富勒烯可以通过 C-C 键重排而转变为非IPR富勒烯的可能性，这就为非IPR富勒烯的制备开辟了新的道路。

1.1.2.3 外部衍生化稳定非 IPR 富勒烯的原理

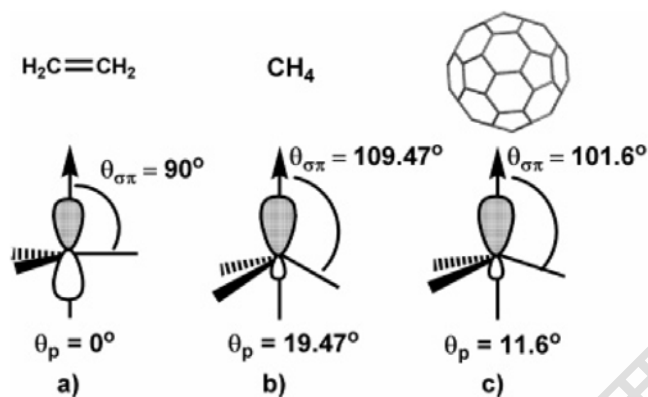


图 1 - 6 锥角 θ_p 示意图: (a) 标准 sp^2 杂化的碳原子, (b) 标准 sp^3 杂化的碳原子和(c) C₆₀ 中非平面的 sp^2 杂化的碳原子。

同其它平面芳香烃类似, 富勒烯碳笼上的每个碳原子都采取 sp^2 杂化方式并和与之相邻的三个碳原子形成 σ 键, 剩余的一条垂直于球面的p轨道则参与形成大 π 键。然而, 其弯曲的球状结构偏离了 sp^2 杂化的要求的平面几何构型, 这就在富勒烯的碳球骨架中引入了张力。张力的大小可以通过相应碳原子的锥角得以反映^[56], 其定义为 $\theta_{\sigma\pi} - 90^\circ$ (如图 1 - 6所示), $\theta_{\sigma\pi}$ 对应于 sp^2 杂化的碳原子的 π 轨道与其相邻的三个C-C键的夹角的平均值。这样对标准 sp^2 杂化的碳原子, 其锥角为零; 而理想状况下 sp^3 杂化的碳原子, 其锥角为 19.5° 。对于富勒烯中非平面 sp^2 杂化的碳原子, 其锥角应该介于两者之间 (例如C₆₀的锥角为 11.6°)。锥角越大说明局部曲率越大, 同时它的p轨道同相邻碳原子上的p轨道作用就越差, 就更接近一根悬空键。对非IPR富勒烯, 相邻五元环位置上碳原子的锥角通常较大 ($\sim 16^\circ$), 即其p轨道与C-C σ 键的夹角约为 106° , 相当接近 sp^3 杂化的碳原子的 109.5° 。因此, 相邻五元环位上的碳原子极易与其他原子或基团相作用, 从 sp^2 杂化转变成 sp^3 杂化以释放局部张力^[57]。

另外, 两个相邻五元环形成一个包含 8 个 π 电子的类环戊二烯结构, 根据Hückel规则这是反芳香性的, 将导致共振去稳定化^[4]。相邻五元环的这种反芳香性以及随之而来的负共振能, 也使得非IPR富勒烯都倾向于在五元环相邻处加成, 破坏这种 8π 电子结构, 消除反芳香性^[58]。

此外, 就实验上已获得外部衍生化的非IPR富勒烯而言, 外部衍生化似乎有强烈的保持球面剩余 sp^2 杂化的碳骨架芳香性极大化和取代基间位阻极小化的倾向^[7]。以实验上得到的^{#1809}C₆₀Cl₈^[59]和^{#1809}C₆₀H₈^[60]为例, 两者都通过一条 sp^3 杂化的碳原子带在球面上孤立出一个稳定的芳香性片段, 即萘环和苯环。这种局域芳香性被认为是富勒烯外部衍生

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库